

UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE MADRID  
ESCUELA TÉCNICA SUPERIOR DE INGENIEROS  
DE TELECOMUNICACIÓN



TESIS DOCTORAL

**Desarrollo de dispositivos optoelectrónicos  
mediante crecimiento por MBE y caracterización  
de nanoestructuras de punto cuántico  
basadas en (Ga,In)(As,N)**

**Autora:** Dña. Raquel Gargallo Caballero

Ingeniera de Telecomunicación

**Director:** Dr. D. Álvaro G. Fernández González

Profesor Titular de Universidad

2010

TESIS DOCTORAL: Desarrollo de dispositivos optoelectrónicos mediante crecimiento por MBE y caracterización de nanoestructuras de punto cuántico basadas en (Ga,In)(As,N)

AUTORA: Raquel Gargallo Caballero

DIRECTOR: Álvaro G. Fernández González

El tribunal nombrado por el Mgco. y Excmo. Sr. Rector de la Universidad Politécnica de Madrid, el día...12..... de.....MAYO..... de 2010., para juzgar la Tesis arriba indicada, compuesto por los siguientes doctores:

Dr. ....Elias Muñoz Fernández..... (PRESIDENTE)  
Dr. ....Mark Haptinson..... (VOCAL)  
Dr. ....Esperanza Linares..... (VOCAL)  
Dr. ....José María Ullsa..... (VOCAL)  
Dr. ....José María Ripalda..... (SECRETARIO)

Realizado el acto de lectura y defensa de la Tesis el día 12 de mayo.... de 2010 en ...madrid.... acuerda otorgarle la calificación de: SORTE SALIENTE...CUM LAUDE

El Presidente:

El Secretario:

Los Vocales:

# Abstract

This Thesis work is devoted to the development of infrared optoelectronic devices both detectors and light emitters by MBE growth and characterization of quantum dot nanostructures based on (Ga,In)(As,N) on GaAs (100) and misoriented GaAs (111)B substrates.

As it is well known in the literature, recently quantum dot nanostructures have been subject of numerous research studies in the electronic and optoelectronic devices fabrication field, due to the interesting physical properties that they show as consequence of their three-dimensional carrier confinement. The material system based on (Ga,In)(As,N) QDs on GaAs substrates offers, on one hand the attractive possibility of developing innovative optoelectronic devices by means of the introduction of nitrogen into their structure; and on the other hand, the possibility of basing their development on a mature technology like GaAs; hence, the fundamental motivations in order to carry out this Thesis.

The MBE growth study and characterization of InAs quantum dots have been performed by using two methods for fabricating this type of nanostructures: self-organized growth on GaAs (100) substrates, and pre-patterning techniques on misoriented GaAs (111)B substrates. First of all, a detailed investigation about the effect of the growth conditions (growth rate, substrate temperature, amount of material, V/III flux ratio) on the optical and structural characteristics of these nanostructures, has been carried out and has led us to find that there exists an obvious dependence of these mentioned characteristics on each growth parameter. Such knowledge allows us to control the properties of the InAs quantum dots by combining appropriately the different growth parameters, what is very useful for their later application to the fabrication of optoelectronic devices. Secondly, a new in-situ pre-patterning technique, based on the MBE growth of GaAsN on misoriented GaAs (111)B substrates, has been developed. The control of the pattern generated (holes size and density) is possible by means of the growth parameters. Also, the chance of growing InAs quantum dots on patterned surfaces of GaAs (111)B substrates, as well as a selective growth mode on such pattern using only the growth conditions are proved.

Following, a study devoted to dilute nitride quantum dot nanostructures was performed. Such study began analyzing the dependence of the optical and structural characteristics of

InAsN quantum dots buried with GaAs as a function of the different growth parameters. This was followed by a comparative study between the InAsN quantum dots and their equivalent InAs quantum dots, which allowed us to observe how the N introduction into these nanostructures gives rise to some notable consequences, as for instance, the increase of the nanostructures size, the formation of a bimodal distribution and the degradation of the quantum dots optical characteristics among others. A study of the influence of the different species, that constitute the nitrogen plasma on the optical and morphological characteristics of InAsN quantum dots, have been carried out. The experimental results obtained demonstrate a clear dependence on the ionized species and the atomic nitrogen, and a small influence on the molecular nitrogen. Likewise they allow to discern the atomic and molecular nitrogen as possible responsible of the bimodal distribution formation. As regards the optical degradation caused by the N introduction into these nanostructures, recovering the optical quality of them by post-growth rapid thermal annealing was investigated. The results show a clear improvement of the optical quality together with a blueshift. Moreover, the same annealing analysis was made on InAs and InAsN quantum dots covered with InGaAs. We found a similar behaviour as we detected in quantum dots buried with GaAs. Additionally, the effects on InAs and InAsN, both buried with InGaAs, are similar up to 750°C of annealing temperature. However, the effects due to the annealing at 850°C are more pronounced on dilute nitride quantum dots.

Next, a study of the growth and characterization of GaInAsN quantum dot nanostructures allows to demonstrate an unquestionable dependence of the N incorporation into these nanostructures on the Ga content by means of four different methods, such as, a morphological analysis, an optical analysis, a study of the transition thickness, and finally a study of the post-growth rapid thermal annealing. The results obtained in all of them agree about the existence of a dependence on the Ga content of the N incorporation into GaInAsN quantum dots, which is characterized by a N incorporation enhancement up to 30% of Ga content and a reduction for larger Ga concentrations, so that, there is a maximum N incorporation around 30% of Ga.

Finally the design, fabrication and characterization of infrared photodetectors and light emitting devices based on the (Ga,In)(As,N) quantum dots nanostructures, previously examined, were made in this work. Firstly, dot infrared photodetectors based on InAs and on the other hand based on GaInAsN were developed. And secondly, GaInAsN quantum dot-based p-i-n light emitting diodes were fabricated. Through the development of these devices we have been able to demonstrate the viability of this type of nanostructures for their application to the fabrication of optoelectronic devices working at infrared wavelengths, with good features.

# Resumen

Este trabajo de tesis está dedicado al desarrollo de dispositivos optoelectrónicos, tanto detectores como emisores de luz infrarroja, mediante el crecimiento por MBE y a la caracterización de nanoestructuras de punto cuántico basadas en (Ga,In)(As,N) sobre sustratos de GaAs (100) y GaAs (111)B desorientado.

Como es bien sabido en la literatura, las nanoestructuras de punto cuántico vienen siendo durante los últimos años objeto de numerosas investigaciones en el campo de la fabricación de dispositivos electrónicos y optoelectrónicos, debido a las interesantes propiedades físicas que presentan como consecuencia de su confinamiento de carga en las tres dimensiones del espacio. Asimismo, el sistema de materiales de QDs (Ga,In)(As,N) sobre sustratos de GaAs ofrece, por una parte la atractiva posibilidad de desarrollar innovadores dispositivos optoelectrónicos gracias a la introducción de nitruros diluidos en su estructura; y por otra la posibilidad de basar el desarrollo de los mismos sobre una consolidada tecnología como es la del GaAs; de ahí las motivaciones fundamentales para el desarrollo de esta tesis.

Se lleva a cabo el estudio del crecimiento por MBE y caracterización de nanoestructuras de punto cuántico de InAs utilizando dos grandes métodos de crecimiento de este tipo de nanoestructuras: crecimiento auto-organizado sobre sustratos de GaAs (100), y técnicas *pre-patterning* sobre sustratos GaAs (111)B desorientados. Para ello, se ha elaborado en primer lugar un estudio detallado del efecto de las condiciones de crecimiento (velocidad de crecimiento, temperatura de sustrato, cantidad de material crecida, relación de flujos V-III) sobre las propiedades ópticas y estructurales de estas nanoestructuras, el cual nos ha llevado a la observación de una clara dependencia de dichas características con cada uno de los parámetros de crecimiento. Este conocimiento nos lleva al control de las características de los QDs de InAs con la combinación adecuada de los parámetros de crecimiento, siendo esto de gran utilidad para su posterior aplicación en dispositivos optoelectrónicos. En segundo lugar, se ha desarrollado una nueva técnica *pre-patterning* in-situ basada en el crecimiento por MBE de GaAsN sobre sustratos de sustratos GaAs (111)B desorientados, cuyo control (tamaño y densidad de los motivos) es posible a través de los parámetros de crecimiento. Además, se demuestra la posibilidad de crecer QDs de InAs sobre una superficie grabada de GaAs (111)B,

al igual que un crecimiento totalmente selectivo en tales patrones ayudándonos únicamente de las condiciones de crecimiento.

A continuación se realiza un estudio dedicado a nanoestructuras de punto cuántico con nitrógeno diluido, el cual se da comienzo con el análisis de la dependencia de las características ópticas y estructurales de puntos cuánticos de InAsN enterrados con GaAs en función de los parámetros de crecimiento, seguido de un estudio comparativo con puntos cuánticos de InAs equivalentes, que nos permite observar cómo la introducción de N en estas nanoestructuras trae notables consecuencias tales como, el incremento de tamaño de los puntos cuánticos, la formación de una distribución bimodal y la degradación de las características ópticas de los mismos, entre otras. Se realiza también un estudio del efecto que cada una de las especies del plasma presenta sobre las características ópticas y estructurales de puntos cuánticos de InAsN, demostrándose una clara dependencia con las especies ionizadas y el nitrógeno activo, y una influencia más ligera por parte de las especies de nitrógeno molecular. Asimismo, permite vislumbrar como posible origen de la típica distribución bimodal de estas nanoestructuras a las especies de nitrógeno atómico y molecular. Por otra parte, en lo referente a la degradación óptica producida por la introducción de nitrógeno en estas nanoestructuras se investiga la posibilidad de recuperar la calidad óptica de las mismas a través de un recocido térmico rápido posterior al crecimiento. Los resultados encontrados muestran una clara mejora de la calidad óptica junto con un desplazamiento hacia el azul. Asimismo, se estudia este mismo tipo de tratamiento térmico sobre nanoestructuras de punto cuántico de InAs e InAsN enterradas con InGaAs, observándose un comportamiento similar al encontrado para los enterrados con GaAs. A su vez se ha encontrado un comportamiento similar entre puntos cuánticos de InAs e InAsN enterrados ambos con InGaAs hasta temperaturas de 750°C. No obstante, para valores de 850°C los efectos del aleado son mucho más pronunciados para las nanoestructuras con nitrógeno diluido.

Seguidamente un estudio del crecimiento y caracterización de nanoestructuras de punto cuántico de GaInAsN permite demostrar una incuestionable dependencia de la incorporación de nitrógeno en tales nanoestructuras con el contenido de Ga por medio de cuatro métodos diferentes, a saber, un análisis morfológico, un análisis óptico, un estudio del espesor de transición, y finalmente un estudio de recocido térmico posterior al crecimiento. Los resultados de todos ellos coinciden en la existencia de una dependencia de la incorporación de N con el contenido de Ga en puntos cuánticos de GaInAsN, la cual se caracteriza por una intensificación de la incorporación de N hasta el 30% de Ga y una reducción a partir de este valor, encontrando por tanto un contenido máximo de N alrededor del 30%.

Finalmente en este trabajo se describe el diseño, fabricación y caracterización de los dispositivos tanto emisores como detectores de luz infrarroja basados en las nanoestructuras de punto de cuántico de (Ga,In)(As,N) estudiadas anteriormente. En primer lugar, se desarrollan dispositivos detectores de infrarrojo basados por un lado en puntos cuánticos de InAs y por otro en puntos cuánticos de GaInAsN. Y en segundo lugar, se desarrollan diodos emisores de luz con estructura p-i-n basados en puntos cuánticos de GaInAsN. Mediante el desarrollo de estos dispositivos se consigue demostrar la viabilidad de este tipo de nanoestructuras para su aplicación en dispositivos optoelectrónicos trabajando en el infrarrojo con buenas prestaciones.